

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-183539

(43)Date of publication of application : 30.06.2000

(51)Int.Cl.

H05K 3/46
C09D163/00
C09J 7/00
C09J163/00

(21)Application number : 10-360677

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 18.12.1998

(72)Inventor : FUKUZAWA HISAYO
MADARAME TAKESHI
SHIMIZU HIROSHI
MATSUO AYAKO

(54) MANUFACTURE OF MULTILAYER PRINTED WIRING BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To use an adhesive film with superior characteristics such as copability, copper foil peeling strength, hardness, electrical erosion resistance, and low thermal expansion as an insulating layer.

SOLUTION: Non-fiber inorganic packing agent, whose mean particle diameter is 0.8-5 μ m, is mixed with varnish using high molecular weight epoxy polymer whose styrene converted weight molecular weight by gel penetration chromatography is 50,000 or higher which is obtained by heating and polymerizing two-functional epoxy resin and a two-functional epoxy phenol group in solvent under the existence of media, multi-functional epoxy resin, hardening agent, and bridging agent as main components. Then, this is applied to one face or both faces of a support, and an epoxy adhesive film obtained by removing the media is used as an insulating layer so that a multilayer printed wiring board is manufactured.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-183539

(P2000-183539A)

(43) 公開日 平成12年6月30日 (2000. 6. 30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 5 K 3/46		H 0 5 K 3/46	T 4 J 0 0 4
C 0 9 D 163/00		C 0 9 D 163/00	4 J 0 3 8
C 0 9 J 7/00		C 0 9 J 7/00	4 J 0 4 0
163/00		163/00	5 E 3 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-360677

(22) 出願日 平成10年12月18日 (1998. 12. 18)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 福澤 寿代

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館研究所内

(72) 発明者 斑目 健

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館研究所内

(74) 代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層プリント配線板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 取扱性、銅箔引き剥がし強さ、剛性、耐電食性、低熱膨張性等の特性に優れたエポキシ接着フィルムを絶縁層として用いた多層プリント配線板の製造方法を提供する。

【解決手段】 多層プリント配線板の製造方法において、二官能エポキシ樹脂と二官能フェノール類を触媒の存在下、溶媒中で加熱して重合させて得たゲル浸透クロマトグラフィー法によるスチレン換算重量平均分子量が50,000以上の高分子量エポキシ重合体、多官能エポキシ樹脂、硬化剤、架橋剤を主成分とするワニスに、平均粒径が0.8~5 μ mの範囲である非繊維状の無機充填剤を配合し、支持体の片面または両面に塗布し、溶媒を除去して得られたエポキシ接着フィルムを絶縁層として使用して多層プリント配線板を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多層プリント配線板の製造方法において、二官能エポキシ樹脂と二官能フェノール類を触媒の存在下、溶媒中で加熱して重合させて得たゲル浸透クロマトグラフィー法によるスチレン換算重量平均分子量が 50,000 以上の高分子量エポキシ重合体、多官能エポキシ樹脂、硬化剤、架橋剤を主成分とするワニスに、平均粒径が 0.8~5 μm の範囲である非繊維状の無機充填材を配合し、支持体の片面または両面に塗布し、溶媒を除去して得られたエポキシ接着フィルムを絶縁層として使用することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【請求項 2】 高分子エポキシ重合体の原料となる二官能フェノール類が、ハロゲン化された二官能フェノール類であるエポキシ接着フィルムを使用することを特徴とする請求項 1 に記載の多層プリント配線板の製造方法。

【請求項 3】 架橋剤として、2 個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート類のイソシアネート基をマスク（ブロック）したマスクイソシアネート類を含むエポキシ接着フィルムを絶縁層として使用することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の多層プリント配線板の製造方法。

【請求項 4】 無機充填材を 10~60 体積% 配合したエポキシ接着フィルムを絶縁層として使用することを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の多層プリント配線板の製造方法。

【請求項 5】 エポキシ接着フィルムに配合する非繊維状の無機充填材が、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、タルク、アルミナ、マグネシア、シリカ、二酸化チタン、クレイのうちいずれか 1 種以上であるエポキシ接着フィルムを絶縁層として使用することを特徴とする請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の多層プリント配線板の製造方法。

【請求項 6】 エポキシ接着フィルムに配合する非繊維状の無機充填材が、焼成されたクレイであるエポキシ接着フィルムを絶縁層として使用することを特徴とする請求項 1 ないし請求項 5 のいずれかに記載の多層プリント配線板の製造方法。

【請求項 7】 エポキシ接着フィルムが、マンドレル試験において、直径 10 mm 以下の耐屈曲性を有するエポキシ接着フィルムを絶縁層として使用することを特徴とする請求項 1 ないし請求項 6 のいずれかに記載の多層プリント配線板の製造方法。

【請求項 8】 銅箔の粗化面に塗布し溶媒を除去した銅箔付きエポキシ接着フィルムのエポキシ接着フィルムを絶縁層として使用することを特徴とする請求項 1 ないし請求項 7 のいずれかに記載の多層プリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子機器に用いられる多層プリント配線板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、電子機器に用いられる多層プリント配線板の層間絶縁材料には、熱硬化性樹脂をガラス布基材に含浸した熱硬化樹脂プリプレグが用いられている。ところが、近年、多層プリント配線板の薄型化、高密度化に伴い、層間を極めて薄くするため、ガラス布等の基材を用いない層間絶縁材料が必要となっている。このような基材を用いない層間絶縁材料として、熱硬化性樹脂をゴムやアクリルで変性したり、熱可塑性樹脂を用い、必要であれば無機充填材を配合してフィルム状にしたものや、プリプレグ用樹脂に無機充填材を配合し、支持体に塗布したもの、あるいは、高分子量エポキシ重合体を用いたエポキシ接着フィルムが知られている。

【0003】 この高分子量エポキシ重合体を用いてエポキシ接着フィルムを製造する方法については、特開昭 51-87560 号公報に開示されているように、直鎖状高分子量エポキシ重合体と低分子量エポキシ重合体を加熱溶融し、有機カルボン酸を混合して、厚さが、0.3~0.5 mm のシートを製造する方法が知られており、得られたエポキシ接着フィルムは、引張強さが約 10 MPa、伸びが 350~870% であり、直鎖状高分子量エポキシ重合体の分子量は、30,000~250,000 とされている。

【0004】 ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法によるスチレン換算重量平均分子量が、50,000 以上の高分子量エポキシ重合体と、その製造方法は、特開平 4-120124 号公報、特開平 4-120125 号公報、特開平 5-93041 号公報並びに特開平 5-93042 号公報に開示されているように、二官能エポキシ樹脂と二官能フェノール樹脂を、エポキシ基/フェノール水酸基 = 1/0.9~1/1.1 となるように配合し、触媒の存在下に、溶液中で加熱して重合させるものである。

【0005】 特公平 1-19806 号公報には、フェノキシ樹脂を不飽和イソシアネート類で変性することによりフィルム形成能をもたせ、硬化フィルムが得られることが開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 熱硬化性樹脂をゴムやアクリルで変性したり、熱可塑性樹脂を用いたものは、耐熱性、耐薬品性、接着性が劣るため多層プリント配線板に用いられる層間絶縁材料として不十分な特性であった。また、プリプレグ用樹脂を支持体に塗布したものは、樹脂が低分子量であるため、脆く割れやすいため取扱う際に割れが発生し、極めて取扱性に問題のあるものであった。

【0007】 特公平 1-19806 号公報に開示されて

いる、フェノキシ樹脂を不飽和イソシアネート類で変性してフィルム形成能を持たせ、硬化フィルムを得ているが、実施例中で使用しているフェノキシ樹脂はメチルエチルケトンに溶解していることから、フェノキシ樹脂にはフィルム形成能がなく、十分な強度のフィルムが得られていない。また、樹脂自体でフィルム形成能を有するまでに直鎖状に高分子量化した高分子量エポキシ重合体が得られないものである。

【0008】特開平4-120124号公報、特開平4-120125号公報、特開平5-93041号公報並びに特開平5-93042号公報により開示されている、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法によるスチレン換算重量平均分子量が50,000以上の高分子量エポキシ重合体は、熱可塑性であり、十分な強度は有するが、耐熱性、耐薬品性が低いという課題があった。

【0009】また、前記公報の方法で得られた高分子量エポキシ重合体に、多官能エポキシ樹脂、エポキシ樹脂用硬化剤、高分子量エポキシ重合体用架橋剤、無機充填材を配合してエポキシ接着フィルムを製造すると、取扱い性が低下するという課題があった。特に、無機充填材に関しては、平均粒径が0.8μm未満または平均粒径が5μmを超える非繊維状の無機充填材及び繊維状の無機充填材を用いた接着フィルムは、銅箔引き剥がし強さ、耐電食性、はんだ耐熱性等の特性に劣ることが分かった。本発明は、多層プリント配線板に用いられる接着フィルムであって、取扱い性、銅箔引き剥がし強さ、剛性、耐電食性、低熱膨張性等の特性に優れたフィルム形成能を有する層間絶縁材料であるエポキシ接着フィルムを絶縁層として用いた多層プリント配線板の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の多層プリント配線板の製造方法は、二官能エポキシ樹脂と二官能フェノール類を触媒の存在下、溶媒中で加熱して重合させて得たゲル浸透クロマトグラフィー法によるスチレン換算重量平均分子量が50,000以上の高分子量エポキシ重合体、多官能エポキシ樹脂、硬化剤、架橋剤を主成分とし、平均粒径が0.8~5μmの範囲である非繊維状の無機充填材を配合し、支持体の片面または両面に塗布し、溶媒を除去して得られたエポキシ接着フィルムを絶縁層として使用することを特徴とする。また、本発明の絶縁層となるエポキシ接着フィルムは、二官能フェノール類が、ハロゲン化された二官能フェノール類であると好ましく、架橋剤として、2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート類のイソシアネート基をマスク(ブロック)したマスクイソシアネート類を含むと好ましい。そして、無機充填材を10~60体積%配合すると好ましく、非繊維状の無機充填材として、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、タルク、アルミナ、マグネシア、シリカ、二酸化チタン、クレイのうちいずれ

か1種以上、特に、焼成されたクレイであると好ましい。支持体としては、銅箔の塗布面が銅箔の粗化面のみであると好ましい。さらに、絶縁層として使用するエポキシ接着フィルムが、マンドレル試験において、直径10mm以下の耐屈曲性を有していると好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明で絶縁層として用いるエポキシ接着フィルムの一成分であるゲル浸透クロマトグラフィー法によるスチレン換算重量平均分子量が50,000以上の高分子量エポキシ重合体は、二官能エポキシ樹脂と二官能フェノール類を触媒の存在下、溶媒中で加熱して重合させて得る。ゲル浸透クロマトグラフィー法によるスチレン換算重量平均分子量が50,000以上の高分子量エポキシ重合体の原料となる二官能エポキシ樹脂としては、分子内に2個のエポキシ基を有する化合物であれば制限無く使用することができ、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、二官能フェノール類のジグリシジルエーテル化物、あるいは二官能アルコール類のジグリシジルエーテル化物およびそれらのハロゲン化物、水素添加物等が挙げられる。これらの化合物は2種類以上を併用することができる。また、本発明に用いる二官能フェノール類としては、分子内に2個のフェノール性水酸基を有する化合物ならば制限無く使用でき、さらに、ハロゲン化された二官能フェノール類であるとフィルムが難燃化でき好ましい。例えば、単環二官能フェノールであるヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、多環二官能フェノールであるビスフェノールA、ビスフェノールF、ナフタレンジオール類、ビフェノール類およびこれらのアルキル置換体等のハロゲン化物、アルキル置換体などが挙げられる。これらの化合物は2種類以上を併用することができる。

【0012】二官能エポキシ樹脂と二官能フェノール類の当量比は、エポキシ基/フェノール性水酸基=1/0.9~1/1.1の範囲とすることが好ましい。フェノール性水酸基が0.9未満の場合には、直鎖状に高分子量化せず副反応が起きて架橋し溶媒に溶けなくなり、1.1を超えると高分子量化が進まなくなる。高分子量エポキシ重合体の合成に用いる触媒としては、アルカリ金属化合物またはアルカリ金属元素非含有化合物を単独で、あるいは併用して用いることができる。アルカリ金属化合物の例としては、ナトリウム、リチウム、カリウムの水酸化物、ハロゲン化物、有機酸塩、アルコール、フェノラート、水素化物、ホウ水素化物、アミド等がある。これらの中で、アルカリ金属化合物触媒が、リチウム化合物触媒であると合成終了後の吸着剤による除去が容易であるので好ましい。アルカリ金属元素非含有化合物としては、アルカリ金属元素を含まず、エポキシ基とフェノール性水酸基のエーテル化反応を促進させる

触媒能を持つ化合物であれば制限されず、例えばイミダゾール類、アミン類、有機りん化合物などが挙げられる。イミダゾール類としては、イミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシルイミダゾリン、2-イソプロピルイミダゾール、2, 4-ジメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾリン、2-フェニル-4-メチルイミダゾリン、ベンズイミダゾール、1-シアノエチルイミダゾールなどが挙げられる。アミン類としては、脂肪族あるいは芳香族の第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、第四級アンモニウム塩及び脂肪族環状アミン類が例示され、これらの化合物として、N, N-ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、テトラメチルグアニジン、トリエタノールアミン、N, N'-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 4, 0]-5-ノネン、ヘキサメチレンテトラミン、ピリジン、ピコリン、ペペリジン、ピロリジン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジフェニルアミン、N-メチルアニリン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリフェニルアミン、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラメチルアンモニウムアイオダイドなどが挙げられる。有機りん化合物としては、有機基を有するりん化合物であれば制限されず、一例として、ヘキサメチルりん酸トリアミド、りん酸トリ(ジクロロプロピル)、りん酸トリ(クロロプロピル)、亜りん酸トリフェニル、りん酸トリメチル、フェニルフォスホン酸、トリフェニルフォスフィン、トリ-n-ブチルフォスフィン、ジフェニルフォスフィンなどが挙げられる。

【0013】これらの触媒の配合量は、併用する場合、二官能エポキシ樹脂1モルに対し、アルカリ金属化合物0.005~0.20モル、アルカリ金属非含有化合物0.005~0.20モルの範囲で、かつ、二官能エポキシ樹脂1モルに対し、それらの合計が0.01~0.30モルの範囲である。単独で用いる場合も0.01~0.30モルの範囲であると好ましい。0.01モル未満では、高分子量化反応が著しく遅く、0.30モルを超えると、直鎖状に高分子量化しないおそれがある。

【0014】二官能エポキシ樹脂と二官能フェノール類を重合させる溶媒として、アミド系溶媒が好ましく、二官能エポキシ樹脂と二官能フェノール類を溶解することができる、例えば、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N, N', N'-テトラメチル尿素、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、カルバミド酸エステルなどが使用できる。これらの溶媒は、併用することもでき、さらに他のケトン系溶媒、あるいはエーテル系溶媒等と併用することができる。

【0015】溶媒を用いた重合反応の際の固形分濃度は、10~50重量%の範囲であることが好ましく、10重量%未満であると塗布する際の溶液粘度が著しく低くなり、厚み精度を悪化させたりはじきなどを生じてしまい塗工性を悪化させてしまう。50重量%を超えると副反応が多くなり直鎖状に高分子量化しにくくなる。この副反応が多くなる傾向は、固形分濃度が大きい程起こり易いため40重量%以下が好ましく、さらに、30重量%以下であることが好ましい。

【0016】重合反応温度は、60~150℃であることが好ましく、60℃未満では高分子量化反応が著しく遅く、150℃を超えると副反応が多くなり直鎖状に高分子量化し難くなる。得られた高分子量エポキシ重合体のスチレン換算重量平均分子量は、50,000以上とされ、また、高分子量エポキシ重合体の希薄溶液の還元粘度は、0.60dl/g以上(N, N-ジメチルアセトアミド、25℃)であればさらに好ましい。0.60dl/g未満であると、フィルム形成能が低下する。

【0017】本発明で用いる多官能エポキシ樹脂は、分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物であり、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、多官能フェノール類のジグリシジルエーテル化物、多官能アルコール類のジグリシジルエーテル化物、およびそれらのハロゲン化物、水素添加物等が使用できる。これらの化合物は、複数種類を併用することができる。この多官能エポキシ樹脂の高分子量エポキシ重合体に対する配合量は、高分子量エポキシ重合体100重量部に対して、1~200重量部の範囲が好ましい。

【0018】本発明に用いる硬化剤として、多官能フェノール、アミン類、イミダゾール化合物、酸無水物等が例示され、それらを使用できる。多官能フェノールは、

単環二官能フェノールであるヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、多環二官能フェノールであるビスフェノールA、ビスフェノールF、ナフタレンジオール類、ビスフェノール類およびこれらのハロゲン化物、アルキル置換体、さらに、これらのフェノール類とアルデヒド類との重縮合物であるノボラック樹脂、レゾール樹脂等が使用でき、アミン類は、脂肪族の1級アミン、2級アミン、3級アミン、芳香族の1級アミン、2級アミン、3級アミン、グアニジン類、尿素誘導体等、具体的には、トリエチレントトラミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、ジシアンジアミド、トリルビグアニド、グアニル尿素、ジメチル尿素等が挙げられ、イミダゾール化合物は、アルキル置換イミダゾール、ベンズイミダゾール等が使用でき、酸無水物は、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ピロメリット酸二無水物、バイソフェノンテトラカルボン酸二無水物等が使用できる。硬化剤の配合量は、多官能エポキシ樹脂100重量部に対して、1〜70重量部使用することが好ましい。

【0019】本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物には、必要に応じて硬化促進剤を用いることができ、例えば、三級アミン、イミダゾール、四級アンモニウム塩等を使用することができる。本発明では、架橋剤として、特に、マスクイソシアネート類を用いると好ましい。これは、イソシアネート基を有するイソシアネート類を架橋剤としてそのまま使用すると、アルコール性水酸基との反応性が非常に高いので室温で架橋反応が進行し、エポキシ樹脂溶液のゲル化が起る場合があるので、このイソシアネート基をマスク（ブロック）して用いる。本発明で好ましく用いるイソシアネート類は、分子内に2個以上のイソシアネート基を有するもので、例えばジイソシアネート類として、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、ジフェニルプロパンジイソシアネート、ビフェニルジイソシアネート及びこれらの異性体、アルキル置換体、ハロゲン化物、ベンゼン環への水素添加物等が挙げられる。さらに、3個のイソシアネート基を有するトリイソシアネート類、4個のイソシアネート基を有するテトライソシアネート類等を使用することもでき、これらを併用することもできる。イソシアネート基のブロック（マスク）剤としては、イソシアネート基と反応する活性水素をもつ化合物であれば制限されず、ケトンオキシム類、アルコール類、フェノール類、アミン類などが挙げられる。ケトンオキシム類としては、アセトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、メチルイソブチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどがある。

アルコール類としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノールなどの単官能アルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコールなどの二官能アルコール類などがある。フェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、トリメチルフェノール、ブチルフェノール、フェニルフェノール、ナフトール等の単官能フェノール類、ヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビフェノール、ナフタレンジオール、ジヒドロキシジフェニルエーテル、ジヒドロキシジフェニルスルホン等の二官能フェノール類とその異性体及びハロゲン化物、ピロガロール、ヒドロキシヒドロキノン、フロログルシン、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールAノボラック、ナフトールノボラック、レゾール等の多官能フェノール類等がある。アミン類としては、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、ベンジルアミン、トリエチレンジアミンなどがある。これらのブロック（マスク）剤は、1種類または2種類以上を併用してもかまわない。このマスク（ブロック）剤は、イソシアネート類のイソシアネート基1.0当量に対し、マスク（ブロック）剤の活性水素が0.5〜3.0当量となるように用いることが好ましい。0.5当量未満であると、マスク（ブロック）剤が不完全となり、高分子量エポキシ重合体がゲル化する可能性が高くなり、3.0当量を超えると、マスク（ブロック）剤が過剰となり、形成したフィルムにマスク（ブロック）剤が残り耐熱性や耐薬品性を低下させるおそれがある。高分子量エポキシ重合体に対するイソシアネート類の配合量は、高分子量エポキシ重合体のアルコール性水酸基当量1に対し、イソシアネート基当量0.1〜2の範囲であることが好ましい。0.1未満であると、架橋し難く、2を超えるとフィルム中にイソシアネート類が残り、耐熱性、耐薬品性を低下させるおそれがある。

【0020】本発明において用いる平均粒径が0.8〜5 μ mの範囲である非繊維状の無機充填材には、通常の樹脂に用いられ、なお且つ樹脂よりも弾性率が高く、電気絶縁性であり、非繊維状のものであれば使用することができ、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、タルク、アルミナ、マグネシア、シリカ、二酸化チタン、クレイ等が使用でき、これらは好ましいものである。また、無機充填材が、焼成されたクレイであると特に好ましい。平均粒径が0.8 μ m未満または平均粒径が5 μ mを超える非繊維状の無機充填材及び繊維状の無機充填材を用いた接着フィルムは、銅箔引き剥がし強さ、耐電食性、はんだ耐熱性等の特性に劣る。

【0021】無機充填材の配合量は、樹脂に対して5〜

90体積%使用することが好ましい。無機充填材の配合量が5体積%以下では、フィルムを剛性にし取扱性を向上させる効果に乏しく、また、低熱膨張の効果が小さい。90体積%を超えると、剛性が高くフィルムの取扱性が低下したり、接着力を低下させてしまう。好ましくは10~60体積%、さらに好ましくは25~45体積%で使用する。

【0022】本発明で使用する熱硬化性エポキシ樹脂組成物には、必要に応じて、難燃剤を配合することもでき、難燃剤には、テトラプロモビスフェノールA、デカ

プロモジフェニルエーテル、臭素化エポキシ樹脂、臭素化フェノール樹脂等の臭素化合物を使用することができる。また、リン酸エステル等のリン含有化合物、メラミン類などの窒素含有化合物も使用することができる。

【0023】これらの高分子量エポキシ重合体、多官能エポキシ樹脂、硬化剤、架橋剤を主成分とする熱硬化性エポキシ樹脂組成物、無機充填材及び必要に応じ配合剤を、溶媒に溶解ないし分散させてワニスとする。混合方法は、ワニス均一に混合分散されればよく、特に限定されるものではない。例えば、らいかい機、ビーズミル、パールミル、ボールミル、ホモキサナー、メカニカルスターラー等の機器を用いることができる。混合分散温度は、用いた溶媒の凝固点以上で、且つ沸点以下の温度範囲であればよい。混合分散する材料の投入順序はいずれの順でもよい。また、無機充填材は、いずれかの材料に予め混合分散させておいてもよい。

【0024】前記のワニスを塗布する支持体として、ワニスに用いる溶媒に溶解しないものが好ましく、例えば、ポリイミドフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等のプラスチックフィルムが使用でき、さらに、この支持体として金属箔を用い、塗布する面を粗化面とすることもできる。このワニスを塗布した後に行う溶媒の除去は、溶媒抽出、真空乾燥、加熱乾燥等種々の方法を用いることができるが、加熱による乾燥が好ましい。その温度は、使用するワニスの組成あるいは支持体の分解温度よりも低い温度で行う。そして、支持体上に形成されたエポキシ接着フィルムは、Bステージ状態に形成し、その厚みは一般的には200 μ m以下とするのが好ましい。以下実施例により本発明を具体的に説明する。

【0025】

【実施例】（実施例1）二官能エポキシ樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量：172）を用い、二官能フェノール類として、テトラプロモビスフェノールA（水酸基当量：272）を用い、エポキシ基／フェノール性水酸基＝1.00／1.00となるように配合し、触媒としてエポキシ樹脂1モルに対し、水酸化ナトリウムを0.05モル、2-エチル-4-メチルイミダゾールを0.05モルの存在下に、溶媒としてN,N-ジメチルアセトアミドを用い、溶液の固形分濃

度が20重量%となるように配合を調整し、120℃で10時間、その溶媒中で加熱して重合させてフィルム形成能を有する高分子量エポキシ重合体を得た。その粘度は2,800mPa・sであり、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法によるスチレン換算重量平均分子量が133,000であり、この還元粘度は、N,N-ジメチルアセトアミド中25℃で1.20dl/gであった。

【0026】この高分子量エポキシ重合体に、架橋剤として2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート類として、フェノールでマスクしたトリレンジイソシアネートを用い、高分子量エポキシ重合体のアルコール性水酸基1当量に対し、イソシアネート基0.5当量となるように配合した。さらに、高分子量エポキシ重合体100重量部に対し、多官能エポキシ樹脂として、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量：195）を30重量部、硬化剤としてフェノールノボラック樹脂（水酸基当量：106）を20重量部配合した。そして、平均粒径が0.8~5 μ mの範囲である非繊維状の無機充填材として、平均粒径1.0 μ mのアルミナを30体積%になるように配合し、室温で機械的に90分攪拌し、ワニスを得た。このワニスを厚さ50 μ mのポリプロピレンフィルムの片面に塗布し、乾燥器中で、100℃、0.5時間の条件で乾燥し、厚さ52 μ mの半硬化状のエポキシ接着フィルムを得た。このエポキシ接着フィルムを厚み0.8mmのガラス布基材エポキシ樹脂銅張積層板（銅箔厚み18 μ m、MCL E-679：日立化成工業株式会社製商品名）を用いて回路加工した内層回路に重ね、その上に厚さ18 μ mの銅箔（TSA-18：古河サーキットフォイル株式会社製商品名）の粗化面が接着フィルム側になるように重ね、真空プレスにより170℃、2.5MPa、60分間の条件で成形を行い、試験用の4層の多層プリント配線板を作製した。

【0027】（実施例2）二官能エポキシ樹脂として、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量：400）を用い、二官能フェノール類として、テトラプロモビスフェノールA（水酸基当量：272）を用い、エポキシ基／フェノール性水酸基＝1.00／0.98となるように配合し、触媒としてエポキシ樹脂1モルに対し、リチウムメトキシドを0.1モル、溶媒としてN,N-ジメチルアセトアミドを用い、溶液の固形分濃度が30重量%となるように配合を調整し、120℃で10時間、その溶媒中で加熱して重合させてフィルム形成能を有する高分子量エポキシ重合体を得た。その粘度は3,500mPa・sであり、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法によるスチレン換算重量平均分子量が198,000であり、この還元粘度は、N,N-ジメチルアセトアミド中25℃で1.25dl/gであった。この高分子量エポキシ重合体に、2個以上のイソ

シアネート基を有するイソシアネート類として、クレゾールでマスクしたヘキサメチレンジイソシアネートを用い、高分子量エポキシ重合体のアルコール性水酸基1当量に対しイソシアネート基0.5当量となるように配合した。高分子量エポキシ重合体100重量部に対し、多官能エポキシ樹脂として、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量:195)を30重量部、硬化剤としてフェノールノボラック樹脂(水酸基当量:106)を20重量部配合した。さらに、無機充填材として平均粒径0.8 μ mのタルクを40体積%になるように配合し、室温で機械的に90分攪拌しワニスを得た。このワニスを、厚さ50 μ mのポリプロピレンフィルムの片面に塗布し、乾燥器中で、100℃、0.5時間の条件で乾燥し、厚さ50 μ mの半硬化状のエポキシ接着フィルムを得た。このエポキシ接着フィルムを用い実施例1と同様にして、試験用の4層の多層プリント配線板を作製した。

【0028】(実施例3)二官能エポキシ樹脂として臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量:400)を用い、二官能フェノール類としてテトラプロモビスフェノールA(水酸基当量:272)を用い、エポキシ基/フェノール性水酸基=1.00/1.00となるように配合し、触媒としてエポキシ樹脂1モルに対し、水酸化カリウムを0.04モル、2-メチルイミダゾールを0.06モル、溶媒としてN,N-ジメチルアセトアミドを用い、溶液の固形分濃度が30重量%となるように配合を調整し、120℃で10時間、その溶媒中で加熱して重合させてフィルム形成能を有する高分子量エポキシ重合体を得た。その粘度は2,500mPa・sであり、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法によるスチレン換算重量平均分子量が190,000であり、この還元粘度は、N,N-ジメチルアセトアミド中25℃で1.23dl/gであった。この高分子量エポキシ重合体に、2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート類として、フェノールでマスクしたトリレンジイソシアネートを用い、高分子量エポキシ重合体のアルコール性水酸基1当量に対し、イソシアネート基0.5当量となるように配合した。そして、高分子量エポキシ重合体100重量部に対し、多官能エポキシ樹脂として、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量:195)を30重量部、硬化剤としてフェノールノボラック樹脂(水酸基当量:106)を20重量部配合した。さらに、無機充填材として、平均粒径5.0 μ mの二酸化チタンを25体積%になるように配合し、室温で機械的に90分攪拌しワニスを得た。このワニスを厚さ50 μ mのポリプロピレンフィルムの片面に塗布し、乾燥器中で、100℃、0.5時間の条件で乾燥し、厚さ58 μ mの半硬化状のエポキシ接着フィルムを得た。このエポキシ接着フィルムを用い実施例1と同様にして、試験用の4層の多層プリント配線板を作製し

た。

【0029】(実施例4)二官能エポキシ樹脂として、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量:400)を用い、二官能フェノール類として、テトラプロモビスフェノールA(水酸基当量:272)を用い、エポキシ基/フェノール性水酸基=1.00/1.00となるように配合し、触媒としてエポキシ樹脂1モルに対し、リチウムメトキシドを0.05モル、ジイソブチルアミンを0.05モル、溶媒としてN,N-ジメチルアセトアミドを用い、溶液の固形分濃度が20重量%となるように配合を調整し、120℃で10時間、その溶媒中で加熱して重合させてフィルム形成能を有する高分子量エポキシ重合体を得た。その粘度は4,200mPa・sであり、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法によるスチレン換算重量平均分子量が301,000であり、この還元粘度は、N,N-ジメチルアセトアミド中25℃で1.26dl/gであった。この高分子量エポキシ重合体に、2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート類として、フェノールでマスクしたトリレンジイソシアネートを用い、高分子量エポキシ重合体のアルコール性水酸基1当量に対し、イソシアネート基0.5当量となるように配合した。そして、高分子量エポキシ重合体100重量部に対し、多官能エポキシ樹脂として、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量:195)を30重量部、硬化剤としてフェノールノボラック樹脂(水酸基当量:106)を20重量部配合した。さらに、無機充填材として、平均粒径3.0 μ mのシリカを30体積%になるように配合し、室温で機械的に90分攪拌しワニスを得た。このワニスを厚さ50 μ mのポリプロピレンフィルムの片面に塗布し、乾燥器中で、100℃、0.5時間の条件で乾燥し、厚さ53 μ mの半硬化状のエポキシ接着フィルムを得た。このエポキシ接着フィルムを用い実施例1と同様にして、試験用の4層の多層プリント配線板を作製した。

【0030】(実施例5)二官能エポキシ樹脂として臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量:400)を用い、二官能フェノール類としてテトラプロモビスフェノールA(水酸基当量:272)を用い、エポキシ基/フェノール性水酸基=1.00/1.02となるように配合し、触媒としてエポキシ樹脂1モルに対し水素化リチウムを0.040モル、イミダゾールを0.035モル、溶媒としてN,N-ジメチルアセトアミドを用い、溶液の固形分濃度が20重量%となるように配合を調整し、120℃で10時間、その溶媒中で加熱して重合させてフィルム形成能を有する高分子量エポキシ重合体を得た。その粘度は3,900mPa・sであり、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法によるスチレン換算重量平均分子量が155,000であり、この還元粘度は、N,N-ジメチルアセトアミド中25℃

で1.14dl/gであった。この高分子量エポキシ重合体に、2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート類として、フェノールでマスクしたトリレンジイソシアネートを用い、高分子量エポキシ重合体のアルコール性水酸基1当量に対し、イソシアネート基0.5当量となるように配合した。そして、高分子量エポキシ重合体100重量部に対し、多官能エポキシ樹脂として、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量:195)を30重量部、硬化剤としてフェノールノボラック樹脂(水酸基当量:106)を20重量部配合した。さらに、無機充填材として平均粒径2.0 μ mの焼成クレーを40体積%になるように配合し、室温で機械的に90分攪拌しワニスを得た。このワニスを厚さ50 μ mのポリプロピレンフィルムの片面に塗布し、乾燥器中で、100℃、0.5時間の条件で乾燥し、厚さ55 μ mの半硬化状のエポキシ接着フィルムを得た。このエポキシ接着フィルムを用い実施例1と同様にして、試験用の4層の多層プリント配線板を作製した。

【0031】(比較例1)実施例1における無機充填材であるアルミナを配合せずに用いた以外は実施例1と同様にしてワニスを作製し、厚さ50 μ mの半硬化状のエポキシ接着フィルムを得た。このエポキシ接着フィルムを用い実施例1と同様にして、試験用の4層の多層プリント配線板を作製した。

【0032】(比較例2)実施例2における無機充填材であるタルクの粒径を0.3 μ mとした以外は実施例2と同様にしてワニスを作製し、厚さ51 μ mの半硬化状のエポキシ接着フィルムを得た。このエポキシ接着フィルムを用い実施例1と同様にして、試験用の4層の多層プリント配線板を作製した。

【0033】(比較例3)実施例3における無機充填材を平均粒径10.0 μ mのアルミナとした以外は、実施例3と同様にしてワニスを作製し、厚さ53 μ mの半硬化状のエポキシ接着フィルムを得た。このエポキシ接着フィルムを用い実施例1と同様にして、試験用の4層の多層プリント配線板を作製した。

【0034】(比較例4)実施例4における無機充填材を長さ40 μ mのEガラス(直径10 μ m)粉とした以外は、実施例4と同様にしてワニスを作製し、厚さ55 μ mの半硬化状のエポキシ接着フィルムを得た。このエポキシ接着フィルムを用い実施例1と同様にして、試験用の4層の多層プリント配線板を作製した。

【0035】(比較例5)プリプレグ用のエポキシ樹脂である臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量:470)100重量部と、硬化剤であるジシアンジアミド5重量部と、硬化促進剤であるベンジルジメチルアミンを0.2重量部とを、メチルエチルケトンとエチレングリコールモノメチルエーテル(9/1重量比)に溶解したエポキシ樹脂ワニスに、無機充填材として、平均粒径2.0 μ mのクレーを40体積%になるよ

うに配合し、室温で機械的に90分攪拌し、ワニスを得た。このワニスを、厚さ50 μ mのポリプロピレンフィルムの片面に塗布し、乾燥器中で、100℃、0.5時間の条件で乾燥し、厚さ41 μ mの半硬化状のエポキシ樹脂を得た。しかし、この接着フィルムは脆く、取扱いが困難で、評価を行なうことができなかった。

【0036】実施例、比較例で得られたエポキシ接着フィルムとそれを絶縁層として用いた試験用の4層のプリント配線板を用いて、銅箔引き剥がし強さ、マンドレル試験(耐屈曲性)による取扱性、引張り弾性率、熱膨張係数、耐電食性を測定し測定結果を表1に示した。

【0037】(試験方法)実施例、比較例の中での測定方法およびエポキシ接着フィルムや試験用の4層の多層プリント配線板の特性を以下の方法で測定した。

・粘度

EMD型粘度計(株式会社東京計器社製)を用い25℃で測定した。

・ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法によるスチレン換算重量平均分子量ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)に使用したカラムは、TSK Gel G6000+G5000+G4000+G3000+G2000であり、溶離液には、N,N-ジメチルアセトアミドを使用し、試料濃度を2重量%とした。分子量の異なるスチレンを用いて分子量と溶出時間の関係を求めた後、試料の溶出時間を測定し、スチレン換算重量平均分子量とした。

・還元粘度

高分子量エポキシ重合体をウベローデ粘度計を用いて測定した。

・銅箔引き剥がし強さ

試験用の4層の多層プリント配線板を用いて、銅箔を10mm幅で90°方向に引っ張り、銅箔引き剥がし強さを測定した。

・耐電食性

18 μ mの銅箔であるTSA-18(古河サーキットフイル株式会社製商品名)の粗化面に各実施例、比較例のそれぞれのワニスを塗布し、乾燥機中で100℃、0.5時間の条件で乾燥し、接着剤の厚みが50 μ mの銅箔付き接着フィルムを得た。この銅箔付き接着フィルム2枚の接着フィルム面同士を重ね170℃、4MPa、45分の条件で加圧加熱して積層一体化した。この両面銅箔張積層板の片面をライン/スペース=100/100 μ mとなるくし型配線を成形した。さらにその上に前記と同様の銅箔付き接着フィルムの接着フィルム面をくし型配線に重ね170℃、4MPa、45分の条件で加圧加熱して積層一体化し、後で積層した銅箔を全てエッチングで除去した。なお、電極リード取出し部分には、離型紙を挟み接着しないようにした。この試料を湿度85%、温度85℃の条件下で、配線間に100Vの電圧を印加し、絶縁不良が生じるまでの時間を測定し

た。

・マンドレル試験

半硬化状のエポキシ接着フィルムを、100mm×20mmに切断し、マンドレル試験機（東洋精機株式会社製）を用いて測定した。接着フィルムを芯棒外側になるように配置し、芯棒を中心に屈曲させたときのクラックの有無を測定した。芯棒の直径は、1mm～10mm。

・引張り弾性率

硬化した試料フィルム（170℃で45分処理）のガラス状領域（E1）、ゴム状領域（E2）の引張り弾性率は、DVE-4型レオスペクトラー（レオロジー社製商品名）を用いた。試料の幅は、5mmとしスパン20mm、引張りモード、5Hz、昇温速度5℃/分で40～250℃まで測定した。

・熱膨張係数

硬化した試料フィルムのガラス状領域（ $\alpha 1$ ）、ゴム状領域（ $\alpha 2$ ）の熱膨張係数は、熱機械分析装置TMA400*

*0（マックスサイエンス社製商品名）を用いて測定した。試料の幅は、5mmとしスパン15mm、荷重5g、昇温速度5℃/分で40～200℃まで測定した。

・ワイヤボンディング性

作製した試験用の4層の多層プリント配線板に、ダイボンド材によってICチップを固定し、このICチップと作製した多層プリント配線板を接続するために、直径28 μ mの金線を用い、ワイヤボンダであるHW22UH（九州松下電器株式会社製商品名）を用い、加熱温度150℃と200℃の条件でワイヤボンディングした。ワイヤボンディングした金線の引張り強度を、プルテスターPTR-01（株式会社レスカ製商品名）を用いて測定し、4gf以上あるか無いかを判定し、4gf以上のものを○印で、4gf未満のものを×印で示した。

【0038】

【表1】

項目	銅箔引き剥がし強さ (kN/m)	取扱性	引張り弾性率 (MPa)		熱膨張係数 (ppm/℃)		耐電食性 (h)	ワイヤボンディング性	
			E1	E2	$\alpha 1$	$\alpha 2$		150℃	170℃
実施例1	1.6	ϕ 5mm	5300	287	35	170	1000以上	○	○
実施例2	1.5	ϕ 5mm	5580	295	38	178	1000以上	○	○
実施例3	1.4	ϕ 6mm	5790	312	40	181	1000以上	○	○
実施例4	1.4	ϕ 5mm	6130	350	42	183	1000以上	○	○
実施例5	1.5	ϕ 6mm	6340	386	43	184	1000以上	○	○
比較例1	1.7	ϕ 3mm	2200	7	66	358	1000以上	×	×
比較例2	0.16	ϕ 6mm	4800	180	30	165	1000以上	×	×
比較例3	1.1	ϕ 8mm	6700	425	48	190	73	×	×
比較例4	1.6	ϕ 8mm	7000	486	50	182	15	×	×
比較例5	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【0039】実施例1において、平均粒径1.0 μ mのアルミナを配合したフィルムは、比較例1において充填材を配合しなかったフィルムに比べ、引張弾性率が2倍以上となり、熱膨張率が約1/2となった。また、実施例1で得られた4層の多層プリント積層板は比較例1で得られたものと比較してワイヤボンディング性が良好であった。実施例2において、平均粒径0.8 μ mのタルクを配合したフィルムは、比較例2において平均粒径0.3 μ mのタルクを配合したフィルムに比べ、銅箔引き剥がし強さが約10倍となった。また、実施例2で得られた4層の多層プリント配線板は比較例2で得られたものと比較してワイヤボンディング性が良好であった。実施例3において、平均粒径5.0 μ mの二酸化チタンを配合したフィルムは、比較例3において平均粒径10.0 μ mのアルミナを配合したフィルムに比べ、耐電食性が13倍以上となった。また、実施例3で得られた4層の多層プリント配線板は比較例3で得られたものと比較してワイヤボンディング性が良好であった。実施例

4において、平均粒径3.0 μ mのシリカを配合したフィルムは、比較例4において長さ40 μ mのEガラス粉を配合したフィルムに比べ、耐電食性が66倍以上となった。また、実施例4で得られた4層の多層プリント配線板は比較例4で得られたものと比較してワイヤボンディング性が良好であった。実施例5において、平均粒径2.0 μ mの焼成クレイを配合したフィルムは、比較例5においてプリプレグ用のエポキシ樹脂を用いたフィルムに比べ、接着フィルム特性が著しく向上した。また、実施例5で得られた4層の多層プリント配線板は、ワイヤボンディング性が良好であった。

【0040】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によって銅箔引き剥がし強さ、耐熱性、取扱性、耐電食性に優れ、かつ、剛性、低熱膨張性に優れたエポキシ接着フィルムを絶縁層に用いた多層プリント配線板の製造方法を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 清水 浩
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館研究所内
(72)発明者 松尾 亜矢子
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館研究所内

F ターム(参考) 4J004 AA13 AA14 AA17 AA18 AB05
CA04 CA06 CA08 CC02 EA05
GA01
4J038 DB021 DB051 DB061 DB261
DG262 DG302 HA186 HA216
HA446 HA526 HA536 JA64
KA03 KA04 KA06 KA08 KA20
MA14 NA21 PB09 PC02 PC08
4J040 EC061 EC062 EC071 EC091
EC092 EC121 EC122 EC151
EC152 EF151 EF152 EF331
EF332 HA136 HA156 HA306
HA356 HC16 JA02 JA09
KA03 KA16 KA42 LA01 LA06
LA07 LA08 NA20 QA01
5E346 CC09 CC13 CC32 CC41 EE09
EE13 HH31

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO'